

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—118804

⑪ Int. Cl.³
C 08 F 10/02
4/64

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7823—4 J
7445—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ポリエチレンの製造方法

⑮ 特 願 昭57—1756
⑯ 出 願 昭57(1982)1月11日
⑰ 発 明 者 菅原昭伸
市原区姉崎892
⑱ 発 明 者 二階堂俊実

市原市姉崎2124

⑲ 発 明 者 山脇隆
市原市桜台4の20の11
⑳ 出 願 人 出光石油化学株式会社
東京都千代田区丸の内三丁目1
番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 久保田藤郎

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエチレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 少なくともチタン、マグネシウムおよび塩素を含有する固体触媒成分、(B) 一般式 $R^1_n AlCl_{3-n}$ (R^1 は炭素数1～8のアルキル基またはシクロアルキル基を示す。) で表わされるトリアルキルアルミニウムおよび(C) 一般式 $R^2_n AlCl_{3-n}$ (R^2 は炭素数1～8のアルキル基またはシクロアルキル基を示し、 n は $0 < n \leq 2$ を満たす実数を示す。) で表わされる塩素含有アルミニウム化合物から調製された触媒を用いてポリエチレンを製造するにあたり、重合反応系に分子量分布調節剤として酸素、水、エーテル、エステル、カルボン酸、アルデヒド、ケトン、酸アミド、ニトリル、アミンおよびホスフィンよりなる群から選ばれた1種または2種以上の物質を前記触媒の(C)成分に対して0.001～1倍モルの割合で存在せしめることを

特徴とするポリエチレンの製造方法。

(2) 分子量分布調節剤が酸素である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 分子量分布調節剤が水である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエチレンの製造方法に関し、詳しくは特定の触媒を用いると共に重合反応系に分子量分布調節剤を存在せしめることによつて、分子量分布の広いポリエチレンを効率よく製造することのできる方法に関する。

最近、ポリエチレンを製造するにあたり、高活性触媒を使用して生産効率をあげることが行なわれている。しかしながら、上記のような高活性触媒を使用して製造したポリエチレンは、分子量分布が狭いため、流動性が低く成形時の樹脂圧力を高くする必要があり、また得られる成形品にいわゆる皸肌現象が出やすいなど様々な問題がある。

そこで、これらの問題点を解消するために、触媒の選定や酸素濃度、重合温度などの操作条件の

改良あるいは重合を多段にて行なうなど様々な工夫がなされ実施されつつある。しかし、これらはいずれも新たな設備を必要としたり、操作が複雑であるため、作業性が悪くしかも製造コストが高いなど実用上様々な難点がある。

これらの実用上の問題点を解決するものとして、特開昭56-4/207号公報記載の方法が開発されている。この方法によれば、得られるポリエチレンの分子量分布の調節には効果的であるが、未だ不充分であつた。

本発明はかかる欠点がなくしかも分子量分布の調節されたポリエチレン特に、広い分子量分布をもつポリエチレンを効率よく製造することを目的とするものであり、その構成は、(A)少なくともチタン、マグネシウムおよび塩素を含有する固体触媒成分、(B)一般式 R^1_3AlBr (R^1 は炭素数1~8のアルキル基またはシクロアルキル基を示す。) で表わされるトリアルキルアルミニウムおよび(C)一般式 $R^2_nAlCl_{3-n}$ (R^2 は炭素数1~8のアルキル基またはシクロアルキル基を示し、 n は $0 < n \leq 2$

を満たす実数を示す。) で表わされる塩素含有アルミニウム化合物から調製された触媒を用いてポリエチレンを製造するにあたり、重合反応系に分子量分布調節剤として酸素、水、エーテル、エステル、カルボン酸、アルデヒド、ケトン、酸アミド、ニトリル、アミンおよびホスフィンよりなる群から選ばれた1種または2種以上の物質を前記触媒の(C)成分に対して0.001~1倍モルの割合で存在せしめることを特徴とするポリエチレンの製造方法である。

本発明の方法で用いる触媒は、上記の(A)、(B)および(C)成分より調製されたものであるが、このうち(A)成分である少なくともチタン、マグネシウムおよび塩素を含有する固体触媒成分は、特に限定されることなく各種のものを考えることができる。例えば通常チーグラ触媒の担体として用いられているマグネシウム化合物と塩素含有チタン化合物を反応させることによつて得ることができる。ここで上記のマグネシウム化合物としては、様々なものが使用可能であるが、具体的には塩化マグ

ネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウムあるいは塩化ヒドロキシマグネシウム、臭化ヒドロキシマグネシウム、沃化ヒドロキシマグネシウムなどのハロゲン化ヒドロキシマグネシウム、メトキシマグネシウム、エトキシマグネシウム、プロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム、メトキシマグネシウムクロライド、メトキシマグネシウムプロマイド、エトキシマグネシウムクロライド、エトキシマグネシウムプロマイド、プロポキシマグネシウムクロライド、プロポキシマグネシウムプロマイド、ブトキシマグネシウムクロライド、ブトキシマグネシウムプロマイドなどのアルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウム、またアリロキシマグネシウムクロライド、アリロキシマグネシウムプロマイドなどのアリロキシマグネシウムハライド、さらにはメチルマグネシウムクロライド、メチル

マグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、プロピルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムプロマイドなどのアルキルマグネシウムハライドあるいはこれらの混合物などを挙げるることができる。一方、前記の塩素含有チタン化合物としては、例えば、四塩化チタン ($TiCl_4$)、三塩化チタン ($TiCl_3$)、三塩化チタンと塩化アルミニウムの付加物 ($TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$)、ジクロロメトキシチタン (CH_3OTiCl_2)、トリクロロエトキシチタン ($C_2H_5OTiCl_2$)、トリクロロプロポキシチタン ($C_3H_7OTiCl_2$)、ジクロロジプロポキシチタン ($(C_3H_7O)_2TiCl_2$)、ジクロロジエトキシチタン ($(C_2H_5O)_2TiCl_2$)、モノクロロトリエトキシチタン ($(C_2H_5O)_3TiCl$) などをあげることができる。また前記したマグネシウム化合物として塩素を含有する化合物を用いた場合には、上述の塩素含有チタン化合物の代わりに、四臭化チタ

ン (TiBr_4)、四氯化チタン (TiI_4) などを用いることができる。

なお(A)成分である固体触媒成分は上述の如く製造してもよいが、さらに好ましくは、上記マグネシウム化合物をまず四塩化ケイ素等を用いて変成しておき、これを塩素含有チタン化合物と反応させることによつて得られる。

続いて触媒の(B)成分である一般式 R^1_3Al で表わされるトリアルキルアルミニウムは、 R^1 が炭素数1〜8のアルキル基あるいはシクロアルキル基であればよく、好適な例としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどがある。

次に触媒の(C)成分である一般式 $\text{R}^2_n\text{AlOC}_3\text{H}_7$ で表わされる塩素含有アルミニウム化合物は、 R^2 が炭素数1〜8のアルキル基またはシクロアルキル基であり、また n が $0 < n \leq 2$ を満たす実数であればよい。この化合物の好適な例としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソプロピ

ルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジオクチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどをあげることができる。

本発明の方法においては、上記の(A)、(B)、(C)の各成分から調製された触媒を用いると共に、重合反応系に特定の分子量分布調節剤を存在させることが必要不可欠である。ここで用いる分子量分布調節剤としては、酸素、水、エーテル、エステル、カルボン酸、アルデヒド、ケトン、酸アミド、ニトリル、アミンあるいはホスフィンのいずれか1つまたは2つ以上を組合せればよい。またこれらの分子量分布調節剤の重合反応系における存在量は、前記触媒の(C)成分に対して0.001〜1倍モルの範囲とすべきである。反応系における分子量分布調節剤の存在量が少なすぎると、分子量分布の調節効果が充分でなく、逆に多すぎると触媒の重合活性が著しく低下するため脱灰工程が必要と

なるなどの不都合が生ずる。

上述の分子量分布調節剤のうちの1つであるエーテルとしては、エチルエーテル、ヘキシルエーテル、アリルブチルエーテル、メチルウンデシルエーテル等の脂肪族エーテル、アニソール、フェネトール等の芳香族エーテルあるいはフラン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン等の環状エーテルをあげることができる。また、エステルとしては、ギ酸メチル、ギ酸ドデシル、酢酸メチル、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸オクチル等の脂肪族カルボン酸エステル、安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸オクチル、フタル酸ジオクチル等の芳香族カルボン酸エステルなどがあり、カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、アクリル酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、フタル酸、サリチル酸等の芳香族カルボン酸などがある。アルデヒドとしてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等の脂肪族アルデヒドやベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒドがあり、ケトンとして

はアセトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジヘキシルケトン等の脂肪族ケトンあるいはアセトフェノン、ベンゾフェノン等の芳香族ケトンがある。さらに酸アミドとしては、ホルムアミド、アセトアミド、アクリルアミド、ジメチルホルムアミド等の脂肪族アミドあるいはベンザイルアミド、フタロイルアミド等の芳香族酸アミドがある。また、ニトリルとしてはアセトニトリル、バレロニトリル、アクリロニトリル、スクシノニトリル、アジポニトリル等の脂肪族ニトリルあるいはベンゾニトリル、フタロニトリル等の芳香族ニトリルがあり、アミンとしてはメチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、エチレンジアミン等の脂肪族アミンあるいはピリジン、アニリン、ナフチルアミン、フェニレンジアミン等の芳香族アミンがあり、ホスフィンとしてはトリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等がある。

本発明の方法に用いる分子量分布調節剤は上述した如く様々なものがあり、製造すべきポリエチ

の種類、用途等に応じて適宜定めればよい。
そのうち特に好ましいものとしては水あるいは酸
淋をあげることができる。

本発明の方法によつて、ポリエチレンを製造するにあつては、反応系に上記(A)、(B)、(C)成分から調製された触媒と、分子量分布調節剤を加え、さらにエチレンを導入して反応させる。重合方法ならびに条件等は特に制限はなく、溶液重合、懸濁重合、気相重合等のいずれも可能であり、また連続重合、非連続重合のどちらも可能であり、しかも一段重合はもちろんのこと多段重合を行なうこともできる。反応系の媒体としては、ブタン、ペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン等の不活性溶媒が好ましい。さらに反応系のエチレン圧は、 $0.5 \sim 1.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、好ましくは $1 \sim 1.0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ とし、反応温度は $50 \sim 95^\circ \text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 90^\circ \text{C}$ として、 $10 \text{分} \sim 5 \text{時間}$ 、好ましくは $30 \text{分} \sim 3 \text{時間}$ 反応させることによつて目的とするポリエチレンを得ることができる。なお、重合に際して

の分子量の調節は、公知の手段、例えば水、より行なえばよい。

本発明の方法にて重合できるポリエチレン類は、エチレンのホモポリマーはもちろん、その他エチレンと少量の α -オレフィン、特にプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1等の炭素数3-10の α -オレフィンとのコポリマーなどがあられる。

本発明の方法は、叙上の如き触媒を用いるため触媒活性が著しく高く、少量の使用で十分な効果を得られ、その結果、脱灰工程（触媒除去工程）を省略することができる。しかも、本発明の方法によれば、触媒の変更や設備の増設等を要せず、分子量分布調節剤の添加だけで、得られるポリエチレンの分子量分布の調整が容易に行なえるため、生産性の向上ならびに作業性の向上を図ることができる。また、得られるポリエチレン、特に分子量分布の広いポリエチレンは、成形性、特にフィルムやシート等の押し出し成形性にすぐれ、その上成形品表面は非常に美麗なものとなる。

次に、本発明の実施例を示す。なお、下記の実施例において操作はすべてアルゴン気流下にて行なつた。また分子量分布の評価は、 190°C 、 2.16 kg 荷重のメルトインデックス ($\text{MI}_{2.16}$) に対する 2.16 kg 荷重のメルトインデックス ($\text{MI}_{21.6}$) の比である溶隔流れの比 (FR) で行なつた。さらに、樹脂圧力の評価は、直径 20 mm のインフレーション成形機を用い、 195°C のダイス、吐出量 20 g/分 でのプレーカープレートアウトの圧力測定値を示す。

実施例1～4および比較例1～4

(1) 固体触媒成分の製造

n-ヘプタン 50 ml 中にマグネシウムジエトキシド 1.0 g (8.8 ミリモル) および市販の無水硫酸マグネシウム 1.06 g (8.8 ミリモル) を懸濁させ、さらに四塩化ケイ素 1.5 g (8.8 ミリモル) とエタノール 1.6 g (35.2 ミリモル) を加えて 80°C で1時間反応を行なつた。次いで四塩化チタン 5 ml (4.5 ミリモル) を加えて 98°C で3時間反応させた。反応後、冷却

静置し上澄液を傾斜法により除去した。続いて新たに*n*-ヘプタン 100 ml を加えて攪拌、静置、上澄液除去の洗浄操作を3回行なつた後、*n*-ヘプタン 200 ml を加えて固体触媒成分の分散液を得た。このもののチタン担持量を比色法により求めた結果、 4.2 mg-Ti/g -担体であつた。

(2) エチレンの重合

7 l 容のステンレス製オートクレーブに、乾燥ヘキサン 5 l 、(A)成分として上記で製造した固体触媒成分、(B)成分としてトリエチルアルミニウム、(C)成分としてジエチルアルミニウムおよび分子量分布調節剤として水を所定量入れ、さらにポリエチレンが第1表に示すメルトインデックス (MI) になるように計量された水素ならびに反応器の全圧が $8.3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ となるようにエチレンを連続供給し、 80°C で 150分 間攪拌しながら反応を行なつた。反応終了後、得られたポリエチレンを洗浄乾燥し、そのFRおよび樹脂圧力を測定した。結果を第1表に示

す。

実施例5～7および比較例5～7

7ℓ容のステンレス製オートクレープに、乾燥ヘキサン27ℓおよび上記実施例1～9と同様の(A)、(B)、(C)触媒成分を加え、さらに得られるポリエチレンが第2表に示す極限粘度(η)になるように計量された水素ならびに反応器の全圧が8.7 kg/cm² 0になるようにエチレンを連続供給し、90℃で120分間攪拌しながら反応した後、40℃まで降温した。次いで反応器の脱気を行ない、さらにポリエチレンが第2表のMIになるように計量された水素および反応器の全圧が8.3 kg/cm² 0になるようにエチレンを連続供給すると共に、分子量分布調節剤として水あるいは酸素を、第2表に示す所定量を該オートクレープに入れ、80℃で30分間攪拌しながら重合反応を行なった。反応終了後、得られたポリエチレンを洗浄乾燥し、そのFRおよび樹脂圧力を測定した。結果を第2表に示す。

実施例13および比較例8

7ℓ容のステンレス製オートクレープに、乾燥ヘキサン27ℓおよび上記実施例1～9と同様の(A)、(B)、(C)触媒成分を加え、さらに得られるポリエチレンが第3表に示す極限粘度(η)になるように計量された水素ならびに反応器の全圧が8.7 kg/cm² 0になるようにエチレンを連続供給し、90℃で120分間攪拌しながら反応した後、40℃まで降温した。次いで、反応器の脱気を行なった後、得られるポリエチレンが第3表のMIになるように計量された水素、50gのブテン-1および反応器の全圧が8.3 kg/cm² 0になるようにエチレンを連続供給すると共に、分子量分布調節剤として水を第3表に示す所定量を該オートクレープ中に入れ、80℃で30分間攪拌しながら重合反応を行なった。反応終了後、ポリエチレンを洗浄乾燥し、そのFRおよび樹脂圧力を測定した。結果を第3表に示す。

第 1 表

	(A)成分の濃度*1 (ミリモル/ℓ)	(B)成分	(C)成分	((B)成分+ (C)成分) /(A)成分	(B)成分 /(C)成分	分子量分 布調節剤	分子量分 布調節剤 /(C)成分	触媒活性 ^{*2} (kg/gTi)	MI (g/10分)	樹脂圧力 (kg/cm ²)	FR
実施例 1	0.021	トリエチル アルミニウム	ジエチルアルミ ニウムクロライド	100	0.3	水	0.079	236	5.3	156	42
" 2	"	"	"	"	"	"	0.14	200	3.6	150	45
" 3	"	"	"	"	"	"	0.16	143	5.0	142	49
" 4	"	"	"	200	0.05	"	0.16	102	4.0	120	56
比較例 1	"	"	"	100	0.3	—	0	247	6.0	190	33
" 2	"	"	"	"	"	—	0	309	4.0	200	34
" 3	"	"	"	"	"	水	1	重合せず	—	—	—
" 4	"	"	"	200	0.05	—	0	154	5.0	180	42

第 2 表

	(A)成分の濃度 (ミリモル/l)	(B)成分	(C)成分	((B)成分+(C)成分) (A)成分	(B)成分 (C)成分	分子量分布調節剤	分子量分布調節剤 (C)成分	触媒活性 ^{*2} (kg/gTi)	135℃ (η) デカリン	MI (g/10分)	樹脂圧力 (kg/cm ²)	FR
実施例 5	0.17	トリエチルアルミニウム	ジエチルアルミニウムクロライド	50	0.3	酸素	0.04	105	0.63	0.039	443	232
" 6	"	"	"	"	"	"	0.16	88	0.56	0.072	340	236
" 7	"	"	"	"	"	"	0.46	80	0.58	0.044	395	255
" 8	"	"	"	"	"	"	0.52	68	0.53	0.038	375	270
" 9	"	"	"	100	0.05	"	0.46	65	0.55	0.061	315	270
" 10	"	"	"	50	0.3	水	0.079	80	0.64	0.044	437	240
" 11	"	"	"	"	"	"	0.16	64	0.62	0.064	397	225
" 12	"	"	"	100	0.05	"	"	35	0.58	0.032	421	255
比較例 5	"	"	"	50	0.3	—	0	140	0.57	0.048	465	180
" 6	"	"	"	"	"	—	0	148	0.63	0.033	490	210
" 7	"	"	"	100	0.05	—	0	90	0.61	0.045	460	230

第 3 表

	(A)成分の濃度 (ミリモル/l)	(B)成分	(C)成分	((B)成分+(C)成分) (A)成分	(B)成分 (C)成分	分子量分布調節剤	分子量分布調節剤 (C)成分	触媒活性 ^{*2} (kg/gTi)	135℃ (η) デカリン	MI (g/10分)	樹脂圧力 (kg/cm ²)	FR
実施例 13	0.17	トリエチルアルミニウム	ジエチルアルミニウムクロライド	100	0.3	水	0.16	68	0.58	0.052	405	229
比較例 8	"	"	"	"	"	—	0	145	0.61	0.047	472	176

*1 ナタンの濃度で示す

*2 ナタン原子1g当りのポリエチレン収量で示す。

手続補正書（自発）

昭和58年2月4日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1 事件の表示

特願昭57-1756

2 発明の名称

ポリエチレンの製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光石油化学株式会社

4 代理人

〒104

東京都中央区京橋1丁目1番1.0号

西勤ビル5階

(7407) 弁理士 久保田 藤 郎

電話 (275) 072.1番



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

① 明細書第2頁16～17行目の「樹脂圧力

を高くする必要があり、」を「樹脂圧力が高く
なり、」に訂正する。(2) 同第17頁第1表の比較例3の分子量分布
調節剤/(C)成分の欄の数値「1」を「1.5」に
訂正する。

(以上)